

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-268562

(43)Date of publication of application : 25.09.2003

(51)Int.Cl. C23C 22/13
C23C 22/53
C23C 28/00

(21)Application number : 2002-070175

(71)Applicant : DIPSOL CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 14.03.2002

(72)Inventor : INOUE MANABU
NAKAJIMA AKIRA
WATANABE KAZUHIRO
WATANABE KIMITAKA

(54) TREATMENT SOLUTION FOR FORMING BLACK, HEXAVALENT CHROMIUM-FREE CHEMICAL CONVERSION COATING ON GALVANIZING AND GALVANNEALING, AND METHOD FOR FORMING BLACK, HEXAVALENT CHROMIUM-FREE CHEMICAL CONVERSION COATING ON GALVANIZING AND GALVANNEALING

(57)Abstract:

~~PROBLEM TO BE SOLVED:~~ To provide a treatment method for forming a black, hexavalent chromium-free chemical conversion coating having corrosion resistance equal to or larger than that of the conventional hexavalent chromium-containing coating on galvanizing and galvannealing.

SOLUTION: The treatment solution is used for forming a black, hexavalent chromium-free coating on galvanizing and galvannealing. In the treatment solution, the molar ratio between nitric ions and trivalent chromium ($\text{NO}_3^-/\text{Cr}^{3+}$) is <0.5 , and the trivalent chromium is present in the form of a water soluble complex with a chelating agent. The treatment solution contains cobalt ions and/or nickel ions, and the cobalt ions and/or nickel ions form a hardly soluble metal salt with the chelating agent, and are stably present in the treatment solution without undergoing precipitation. When galvanizing and galvannealing are brought into contact with the treatment solution, the treatment solution is reacted with zinc, so that a black, hexavalent chromium-free chemical conversion coating containing the zinc, chromium, cobalt and/or nickel, and chelating agent is formed on the galvanizing and galvannealing.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.09.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-268562

(P2003-268562A)

(43) 公開日 平成15年9月25日 (2003.9.25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード (参考)	
C 2 3 C	22/13	C 2 3 C	22/13	4 K 0 2 6
	22/53		22/53	4 K 0 4 4
	28/00		28/00	B

審査請求 有 請求項の数13 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2002-70175(P2002-70175)

(22) 出願日 平成14年3月14日 (2002.3.14)

(71) 出願人 000109657

ディップソール株式会社

東京都中央区銀座1丁目3番9号

(72) 発明者 井上 学

東京都葛飾区西新小岩3-8-10 ディッ

プソール株式会社テクニカルセンター内

(72) 発明者 中島 亮

東京都葛飾区西新小岩3-8-10 ディッ

プソール株式会社テクニカルセンター内

(74) 代理人 100059959

弁理士 中村 稔 (外9名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 亜鉛及び亜鉛合金めっき上に黒色の六価クロムフリー化成皮膜を形成するための処理溶液及び亜鉛及び亜鉛合金めっき上に黒色の六価クロムフリー化成皮膜を形成する方法。

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、亜鉛及び亜鉛合金めっき上に、従来の六価クロム含有皮膜と同等以上の耐食性を有する黒色の六価クロムフリー化成皮膜を形成するための処理溶液を提供することを目的とする。

【解決手段】 本発明は、亜鉛及び亜鉛合金めっき上に黒色の六価クロムフリー化成皮膜を形成するための処理溶液であって、硝酸イオンと三価クロムのモル比 ($\text{NO}_3^-/\text{Cr}^{3+}$) が0.5未満であり、三価クロムがキレート剤との水溶性錯体の形態で存在し、コバルトイオン及び/又はニッケルイオンを含み、コバルトイオン及び/又はニッケルイオンがキレート剤と難溶性の金属塩を形成して沈殿することなしに該処理溶液中に安定に存在し、亜鉛及び亜鉛合金めっきを該処理溶液に接触させたときに、亜鉛と反応して、亜鉛とクロムと、コバルト及び/又はニッケルと、キレート剤とを含む黒色の六価クロムフリー化成皮膜を亜鉛及び亜鉛合金めっき上に形成することを特徴とする前記処理溶液。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 亜鉛及び亜鉛合金めっき上に黒色の六価クロムフリー化成皮膜を形成するための処理溶液であって、硝酸イオンと三価クロムのモル比 ($\text{NO}_3^-/\text{Cr}^{3+}$) が0.5未満であり、三価クロムがキレート剤との水溶性錯体の形態で存在し、コバルトイオン及び/又はニッケルイオンを含み、コバルトイオン及び/又はニッケルイオンがキレート剤と難溶性の金属塩を形成して沈殿することなしに該処理溶液中に安定に存在し、亜鉛及び亜鉛合金めっきを該処理溶液に接触させたときに、亜鉛と反応して、亜鉛とクロムと、コバルト及び/又はニッケルと、キレート剤とを含む黒色の六価クロムフリー化成皮膜を亜鉛及び亜鉛合金めっき上に形成することを特徴とする前記処理溶液。

【請求項2】 前記三価クロムの濃度が0.5~10g/Lであり、キレート剤と三価クロムのモル比 (キレート剤/ Cr^{3+}) が0.2~4である請求の範囲第1項に記載の前記処理溶液。

【請求項3】 前記三価クロムの供給源が燐酸クロム ($\text{Cr}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$) である請求の範囲第1項又は第2項に記載の処理溶液。

【請求項4】 前記キレート剤がモノカルボン酸、ジカルボン酸、トリカルボン酸、ヒドロキシカルボン酸、アミノカルボン酸及びそれらの塩からなる群から選択される1種以上である請求の範囲第1項から第3項のいずれか一項に記載の処理溶液。

【請求項5】 前記キレート剤がシュウ酸、マロン酸、コハク酸及びそれらの塩からなる群から選択される1種以上である請求の範囲第1項から第4項のいずれか一項に記載の処理溶液。

【請求項6】 更に、珪素、鉄、チタン、ジルコニウム、タングステン、バナジウム、モリブデン、ストロンチウム、ニオブ、タンタル、マンガン、カルシウム、バリウム、マグネシウム及びアルミニウムからなる群から選択される1種以上の金属イオンを含有する請求の範囲第1項から第5項のいずれか一項に記載の処理溶液。

【請求項7】 前記処理溶液中の硝酸イオンの濃度が0.1~1g/Lである請求の範囲第1項から第6項のいずれか一項に記載の処理溶液。

【請求項8】 更に、燐酸イオンを含有する請求の範囲第1項から第7項のいずれか一項に記載の処理溶液。

【請求項9】 更に、硫酸イオン、ハロゲンイオン及びホウ酸イオンからなる群から選択される1種以上を含有する請求の範囲第1項から第8項のいずれか一項に記載の処理溶液。

【請求項10】 亜鉛及び亜鉛合金めっきを請求の範囲第1項から第9項のいずれか一項に記載の処理溶液に接触させる工程を含むことを特徴とする黒色六価クロムフリー化成皮膜の形成方法。

【請求項11】 更に、黒色六価クロムフリー化成皮膜

を100~250℃で30~300分間エージング処理する工程を含む請求の範囲第10項に記載の形成方法。

【請求項12】 前記エージング処理工程を200℃で60~300分間行う請求の範囲第11項に記載の形成方法。

【請求項13】 請求の範囲第10項から第12項のいずれか一項に記載の方法により形成した黒色六価クロムフリー化成皮膜上に、更にオーバーコート処理を施すことを特徴とする亜鉛及び亜鉛合金めっきの防錆方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、亜鉛及び亜鉛合金めっき上に黒色の六価クロムフリー化成皮膜を形成するための処理溶液及び黒色の六価クロムフリー化成皮膜の形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】金属表面の防食方法として亜鉛及び亜鉛合金めっきを行う方法があるが、めっき単独では耐食性が十分ではなく、めっき後六価クロムを含むクロム酸処理、いわゆるクロメート処理が産業界で広範囲に採用されている。しかしながら、近年、六価クロムが人体や環境に悪い影響を与える事が指摘され、六価クロムの使用を規制する動きが、活発になってきている。その代替技術の一つとして三価クロムを使用した耐食性皮膜がある。例えば特公昭63-015991では、三価クロムとフッ化物、有機酸、無機酸、硫酸コバルトのような金属塩を混合して処理する方法が開示されている。しかし、この浴はフッ化物を使用しているため環境的に問題がある。また、特公平03-010714では、三価クロムと酸化剤、有機酸、無機酸、セリウム等の金属塩を混合して処理する方法が開示されている。この方法では、酸化剤及びセリウムを使用しているため三価クロムが酸化され六価クロムになる可能性がある。また、特開平10-183364では、燐酸とMo、 Cr^{3+} 、Ti等々の金属塩と、酸化剤を含む六価クロムフリーの耐食性処理が提案されている。この方法も酸化剤を多量に使用しているため、三価クロムが酸化され六価クロムになる可能性がある。

【0003】特開2000-54157では、燐とMo等の金属と三価クロムを含有し、フッ化物を含まない化成処理を提案している。しかし、当社で確認試験をした結果、満足できる耐食性を再現することができなかった。更に、特開2000-509434では、三価クロム5~100g/Lと硝酸根、有機酸、コバルト等の金属塩を使用して処理する方法が開示されている。この方法では三価クロム濃度等が高く高温処理を行うため厚い皮膜ができ、良好な耐食性が得られるという利点はあるが、安定して緻密な皮膜を作成することが困難なため、安定した耐食性が得られない欠点がある。また処理浴中の三価クロム濃度が高く、有機酸も多量に使用しているため排水処理が困難であり、且つ処理後に生成するスラッジも膨

大な量になる。処理液に六価クロムを使用しない事による環境メリットは認めたととしても、他方で大量の廃棄物を生み出すという新たな環境負荷を与えることにより重大な欠点がある。

【0004】更に、皮膜の外観は、無色もしくは干渉色外観しか得ることはできなかった。尚、亜鉛-ニッケル（皮膜中のNi%が8%以上）、亜鉛-鉄上の三価クロムの黒色化成皮膜に関しては、米国特許第5415702において燐酸系化合物と三価クロムの酸性水溶液にて処理する方法が提案されている。また、亜鉛-ニッケル（皮膜中のNi%が8%以上）三価クロムの干渉色化成皮膜に関しては、米国特許第5407749において、同じく燐化合物と三価クロムそしてハロゲン酸イオンを含む酸性水溶液にて処理する方法が示されている。しかし、実際、生産されている亜鉛-ニッケル合金めっきのNi共析率は、8%を下回るものも多く、黒色外観を得るには、実用上問題がある。また、亜鉛-鉄合金めっきについては、十分な耐食性が得られていない。この他に米国特許第4578122号には、低濃度の三価クロムと有機酸とニッケル等の金属塩で処理する方法が、米国特許第5368655号には、低濃度の三価クロムと有機酸で処理する方法が提案されている。しかし、これらの方法では、従来のクロメートに比較して耐食性が充分ではない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、亜鉛及び亜鉛合金めっき上に、従来の六価クロム含有皮膜と同等以上の耐食性を有する黒色の六価クロムフリー化成皮膜を形成するための処理溶液を提供することを目的とする。本発明は、又、黒色の六価クロムフリー化成皮膜の形成

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、基体上に亜鉛又は亜鉛合金めっきを析出させた後、低濃度の硝酸イオンとコバルトイオン及びニッケルイオンを含む特定組成の処理溶液を用いて、三価クロメート処理を行うことにより、上記課題を効率的に解決できるとの知見に基づいてなされたものである。すなわち、本発明は、亜鉛及び亜鉛合金めっき上に黒色の六価クロムフリー化成皮膜を形成するための処理溶液であって、硝酸イオンと三価クロムのモル比（ $\text{NO}_3^-/\text{Cr}^{3+}$ ）が0.5未満であり、三価クロムがキレート剤との水溶性錯体の形態で存在し、コバルトイオン及び/又はニッケルイオンを含み、コバルトイオン及び/又はニッケルイオンがキレート剤と難溶性の金属塩を形成して沈殿することなしに該処理溶液中に安定に存在し、亜鉛及び亜鉛合金めっきを該処理溶液に接触させたときに、亜鉛と反応して、亜鉛とクロムと、コバルト及び/又はニッケルと、キレート剤とを含む黒色の六価クロムフリー化成皮膜を亜鉛及び亜鉛合金めっき上に形成することを特徴とする前記処理溶液を提供す

る。更に、本発明は亜鉛及び亜鉛合金めっきを前記処理溶液に接触させることを特徴とする黒色の六価クロムフリー化成皮膜の形成方法を提供する。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明で用いる基体としては、鉄、ニッケル、銅などの各種金属、及びこれらの合金、あるいは亜鉛置換処理を施したアルミニウムなどの金属や合金の板状物、直方体、円柱、円筒、球状物など種々の形状のものが挙げられる。上記基体は、常法により亜鉛及び亜鉛合金めっきが施される。基体上に亜鉛めっきを析出させるには、硫酸浴、アンモン浴、カリ浴などの酸性浴、アルカリノーシアン浴、アルカリシアン浴等のアルカリ浴のいずれでもよいが、アルカリノーシアンめっき浴（Dipsol株式会社製NZ-98浴）が好ましい。また、亜鉛合金めっきとしては、亜鉛-鉄合金めっき、ニッケル共析率5~20%の亜鉛-ニッケル合金めっき、亜鉛-コバルト合金めっき、錫-亜鉛合金めっき等が挙げられる。基体上に析出する亜鉛又は亜鉛合金めっきの厚みは任意とすることができるが、 $1\mu\text{m}$ 以上、好ましくは5~25 μm 厚とするのがよい。本発明では、このようにして基体上に亜鉛又は亜鉛合金めっきを析出させた後、必要な場合には水洗、または水洗後、硝酸活性処理してから、本発明の黒色の六価クロムフリー化成皮膜を形成するための処理溶液に接触、例えば、この処理溶液を用いて浸漬処理を行う。

【0008】本発明の処理溶液において、三価クロムの供給源としては三価クロムを含むいずれのクロム化合物も使用することができるが、好ましくは、塩化クロム、硫酸クロム、硝酸クロム、燐酸クロム、酢酸クロム等の三価クロム塩を使用し、又はクロム酸や重クロム酸塩等の六価クロムを、還元剤にて三価に還元することもできる。特に好ましい三価クロムの供給源は燐酸クロム（ $\text{Cr}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ ）である。上記三価クロムの供給源は、一種あるいは二種以上を使用することができる。処理溶液中の三価クロムの濃度に制限はない。排水処理性の観点からすると、できるだけ低濃度とするのが好ましいが、耐食性を考慮して、0.5~10g/Lが好ましく、0.8~5g/Lがもっとも好ましい濃度である。本発明においてこの低濃度範囲で三価クロムを用いると、排水処理、経済的にも有利である。

【0009】本発明の処理溶液は、硝酸イオンと三価のクロムのモル比（ $\text{NO}_3^-/\text{Cr}^{3+}$ ）が0.5未満の範囲、好ましくは0.02~0.25の範囲で硝酸イオンを含有する。好ましい硝酸イオン濃度としては、0.1~1g/Lである。硝酸イオンの供給源としては、硝酸又はその塩が挙げられる。本発明の処理溶液で用いるキレート剤としては、酒石酸、リンゴ酸等のヒドロキシカルボン酸、モノカルボン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、クエン酸、アジピン酸等のジカルボン酸又はトリカルボン酸等の多価カルボン酸及びグリシン等のアミノカルボン酸等が挙げられ

る。又、キレート剤としてはこれらの酸あるいはその塩（例えばナトリウム、カリウム、アンモニウム等の塩）の一種又は二種以上を使用することができる。処理溶液中の濃度は、合計で1~40q/L含有させるのが好ましく、より好ましくは5~35q/Lである。本発明の処理溶液中の三価クロムに対するキレート剤のモル比（キレート剤/Cr³⁺）は、0.2~4であるのが好ましく、さらに好ましくは1~4である。

【0010】本発明の処理溶液は、コバルトイオン及び/又はニッケルイオンを含有する。コバルトイオン及びニッケルイオンの供給源としては、これらの金属を含むいずれの金属化合物も使用することができる。これらの金属化合物は一種又は二種以上を使用してもよいが、好ましくはコバルト及びニッケルの金属塩を各一種以上使用する。処理溶液中の濃度は、合計で0.1~2q/L含有させるのが好ましく、より好ましくは0.5~1.5q/Lである。さらに、本発明の処理溶液は、1から6価の金属イオン、例えば珪素、鉄、チタン、ジルコニウム、タングステン、バナジウム、モリブデン、ストロンチウム、ニオブ、タンタル、マンガン、カルシウム、バリウム、マグネシウム、アルミニウム等の金属イオンを含有してもよい。上記金属イオンを一種又は二種以上、本発明の処理溶液に加えてもよい。又、上記金属イオンの供給源としては、上記金属を含むいずれの金属化合物も使用することができるが、好ましくは、硝酸塩、硫酸塩、塩化塩を使用する。上記金属化合物は一種又は二種以上を使用してもよい。処理溶液中の濃度は、合計で0.05~3.0q/Lが好ましく、より好ましくは0.1~2.0q/Lである。

【0011】処理溶液中、三価クロムとシュウ酸等のキレート剤は下記一般式の構造を有するものと推察される安定な水溶性錯体を形成して存在し、コバルト等の金属イオンは、キレート剤と難溶性の金属塩を形成して沈殿することなしに、安定に存在する必要がある。

【0012】

【化1】 $[(Cr)_n \cdot (A)_m]^{31-n}$

（式中、Aはキレート剤、nはキレート剤の価数を表す。）

【0013】例えば、上記の安定なクロム錯体が形成されない場合、または、過剰のシュウ酸イオン等のキレート剤を処理溶液中に含有する場合は、コバルト等の金属イオンが、処理溶液中のフリーのキレート剤と反応し、難溶性の沈殿を生じる。その結果、耐食性の良い化成皮膜を得ることはできない。良好な黒色皮膜を得るためには、三価クロムとキレート剤とのモル比（m/n）は0.2~4の範囲であるのが好ましい。また、前記処理溶液に燐酸イオンを添加することにより、さらに良好な黒色外観を得ることができる。燐酸イオンの供給源としては、燐酸、亜燐酸等の燐の酸素酸及びそれらの塩が挙げられる。これらは一種又は二種以上を使用してもよい。燐酸イオンの濃度は0.1~50q/Lであるのが好ましく、より好

ましくは5~25q/Lである。

【0014】更に前記処理溶液に、硫酸イオン、ハロゲンイオン及び/又はホウ酸イオンを添加してもよい。これらのイオンの供給源としては、硫酸、塩酸、ホウ酸及びそれらの無機塩等が挙げられる。これらの無機酸イオンの濃度は、合計で1~50q/Lであるのが好ましく、より好ましくは1~20q/Lである。本発明の処理溶液のpHは0.5~4であるのが好ましく、より好ましくは2~3である。この範囲にpHを調整するために、前記無機酸イオンを用いてもよく、又水酸化アルカリ、アンモニア水などのアルカリ剤を用いてもよい。本発明で用いる処理溶液における上記成分の残分は水である。

【0015】亜鉛及び亜鉛合金めっきを本発明の前記処理溶液に接触させた場合、以下において推察されるように亜鉛と反応して、黒色の六価クロムフリー化成皮膜を亜鉛及び亜鉛合金めっき上に形成する。本発明の亜鉛及び亜鉛合金めっきを前記処理溶液に接触させる方法としては、上記処理溶液に亜鉛及び亜鉛合金めっきした物を浸漬するのが一般的である。例えば10~80℃、より好ましくは40~60℃の液温で5~600秒間浸漬するのが好ましく、より好ましくは30~120秒間浸漬する。なお、表面を活性化するために、クロメート処理前に被処理物を希硝酸溶液に浸漬させてもよい。上記以外の条件や処理操作は、従来のクロメート処理方法に準じて行うことができる。さらに、クロメート処理した皮膜をエージング（加熱）処理することにより、皮膜の耐食性をさらに改善することができる。特に、亜鉛-ニッケル合金めっきでの効果が高い。エージング処理の条件は、100~250℃で10~300分間である。好ましくは、150~200℃で10~300分間である。さらに好ましくは、200℃で4時間エージング処理を行う。

【0016】また、本発明の黒色の六価クロムフリー化成皮膜上にオーバーコート処理を施すことにより、更に耐食性を向上させることが出来、より耐食性を持たせるには、大変有効な手段である。例えば、まず、亜鉛及び亜鉛合金めっき上に上記三価クロメート処理を行い、水洗後オーバーコート処理液で浸漬処理又は電解処理した後、乾燥する。また、三価クロメート処理乾燥後、新たにオーバーコート処理液で浸漬処理又は電解処理した後、乾燥することも出来る。ここで、オーバーコートとは、珪酸塩、燐酸塩等の無機皮膜は勿論の事、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリプロピレン、メタクリル樹脂、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリアセタール、フッ素樹脂、尿素樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂等の有機皮膜も有効である。このようなオーバーコートを施すためのオーバーコート処理液としては、例えば、ディップソール（株）製のディップコートW、CC445などを用いることができる。オーバーコート皮膜の厚みは任意とする

ことができるが、0.1~30 μ mとするのがよい。

【0017】皮膜形成の反応機構:本発明の黒色の六価クロムフリー化成皮膜形成の反応機構は次のように推察できる。

① 水素イオンと硝酸のような酸化剤の働きによるメッキ皮膜からのZn、Fe、Ni等の溶解反応及びめっき表界への亜鉛等の金属イオンの供給と沈着物の再溶解反応。

② それに伴う被メッキ界面での水素イオンの消費とpHの上昇。

$$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^{-}, 2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow 2\text{H}, 2\text{H} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} \quad (10)$$

(pH上昇)

③ pH上昇に伴うキレート剤の安定度の低下とCr水酸化物の生成・沈着、及び余剰のシュウ酸の生成と供給。

④ 余剰のキレート剤浴中金属イオンの反応による、不溶性金属塩の生成・沈着。

例えば、キレート剤がシュウ酸、金属がコバルトの場合:

$$[\text{CrC}_2\text{O}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4]^{+} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 \downarrow + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 3\text{H}^{+} + \text{H}_2\text{O}$$

$$\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{Co}^{2+} \rightarrow \text{CoC}_2\text{O}_4 \downarrow$$

⑤ 浴中の磷酸等の陰イオンとめっき皮膜から溶出した亜鉛、Fe、Ni等の金属イオンもしくは浴中に添加されたNi、Co、Feとの反応による不溶性金属塩の生成、吸着および亜鉛めっき被膜上での、めっき皮膜溶解時に生成するその他の不溶性物質の沈着。

例えば、浴中に磷酸イオンが添加された場合:

$$\text{X}_m\text{Y}_n(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \rightarrow \text{X}_m\text{Y}_n \cdot (\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \downarrow$$

M+n=3, X,Y: 亜鉛、鉄、ニッケル、マンガン等の金属イオン

⑤ これらの反応の繰り返しにより、化成皮膜が成長する。ここで、黒色化成皮膜は、③、④そして⑤の複合皮膜になっていると思われる。硝酸イオン濃度が、適当な濃度範囲(0.1g/L~1g/L)においては、⑤の物質の再溶解反応が抑えられ、⑤の不溶性物質が皮膜に取り込まれ、黒色外観を呈すると考えられる。

【0018】

【発明の効果】本発明によれば、亜鉛及び亜鉛合金めっき上に直接黒色の六価クロムフリー化成皮膜を生成することができる。この方法により得られためっき物は、亜鉛及び亜鉛合金めっき自体の耐食性に加え、更に三価クロメート皮膜の有する、優れた耐食性を合わせもつ。さらに、三価クロムが低濃度であるため、排水処理に有利であり、経済的にも優れる。めっき上に直接三価クロメート生成することにより得られる皮膜は、耐食性、耐塩水性及び耐熱性が従来の六価クロメートと同等もしくはそれ以上であり、かつ黒色外観を呈するため、今後いろいろな分野で幅広く利用されることが期待できる。

【0019】

【実施例】実施例1~6

ディップソール(株)製 NZ-98浴を使用し、鋼板にジンケート亜鉛めっきを厚さ8 μ m施したものを、表1に示す三価クロメート処理液に浸漬した。

【0020】

【表1】

実施例	1	2	3	4	5	6
Cr^{3+} (g/L)	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	2
NO_3^- (g/L)	0.2	0.4	0.1	0.4	0.6	0.4
$\text{NO}_3^- / \text{Cr}^{3+}$ のモル比	0.04	0.07	0.02	0.07	0.11	0.17
PO_4^{3-} (g/L)	12	12	0	15	12	12
SO_4^{2-} (g/L)	15	0	0	2	0	2
Cl^- (g/L)	10	10	10	0	15	0
シュウ酸 (g/L)	15	15	7	0	0	0
マロン酸 (g/L)	0	0	7	15	12	12
コハク酸 (g/L)	0	10	20	0	0	0
アジピン酸 (g/L)	0	0	0	20	0	0
キレート剤/ Cr^{3+} のモル比	2.0	3.0	3.7	3.4	1.4	1.4
Co (g/L)	1	1.5	0.5	1	1	1
Ni (g/L)	0.1	0	1.0	0	0.3	0.5
その他の金属塩	Si	Si	Ti	Si	Si	Si
処理液のpH	2.3	2.3	2.3	2.4	2.6	2.5
処理温度 (°C)	50	50	60	50	40	30
処理時間 (秒)	30	60	120	60	60	60

表中、 Cr^{3+} は塩化クロム（実施例1、2、3、5）、磷酸クロム（実施例4、6）、硝酸クロム（実施例5）を使用した。 NO_3^- は、 HNO_3 （実施例1、2、3）、 NaNO_3 （実施例4、6）を添加するか、硝酸クロム（実施例5）で調整した。他に、 SO_4^{2-} は Na_2SO_4 で、 PO_4^{3-} は NaH_2PO_4 として添加した。又、残部は水である。Co、Ni等の金属塩は、硫酸塩（実施例1、4、6）、塩素塩（実施例2、3、5）を使用した。Siはコロイダルシリカを使用し、Tiは三塩化チタンを使用した。Co、Ni以外の金属

イオン濃度は1g/Lとした。pH調整はNaOHで行なった。

【0021】実施例7～10

銅板にアルカリ亜鉛ニッケル（Ni%：5～15%）または亜鉛鉄合金めっき（Fe%：0.3～2.0%）を厚さ8μm施したものを、表2に示す三価クロメート処理液に浸漬した。

【0022】

【表2】

実施例	7	8	9	10
Cr^{3+} (g/L)	4.5	4.5	4.5	4.5
NO_3^- (g/L)	0.6	0.4	0.2	0.4
$\text{NO}_3^-/\text{Cr}^{3+}$	0.11	0.07	0.04	0.07
PO_4^{3-} (g/L)	12	12	12	15
SO_4^{2-} (g/L)	10	0	15	2
Cl^- (g/L)	0	10	0	0
シュウ酸 (g/L)	15	7	15	15
マロン酸 (g/L)	0	7	0	0
コハク酸 (g/L)	10	0	0	0
アジピン酸 (g/L)	0	0	0	20
キレート剤/ Cr^{3+} のモル比	3.0	1.7	2.0	3.7
Co (g/L)	1	1	1	1
Ni (g/L)	0.3	0	0.1	0
その他の金属塩	Si	Si	Si	Si
処理液のpH	2.6	2.0	2.3	2.5
処理温度 (°C)	35	50	50	40
処理時間 (秒)	60	60	60	60
めっき共析率 (%)	Zn-Ni 6.5	Zn-Ni 15	Zn-Fe 0.5	Zn-Fe 2.0

表中、 Cr^{3+} は塩化クロム（実施例8）、磷酸クロム（実施例7、9、10）を使用した。 NO_3^- は、 HNO_3 （実施例8）、 NaNO_3 （実施例7、9、10）を添加して調整した。他に、 SO_4^{2-} は Na_2SO_4 で、 PO_4^{3-} は NaH_2PO_4 として添加した。又、残部は水である。Co、Ni等の金属塩は、硫酸塩（実施例7、9）、塩素塩（実施例8）、を使用した。Siはコロイダルシリカを使用し、その濃度は1g/Lと*

した。pH調整はNaOHで行なった。

【0023】実施例11～14

30 実施例1、8及び9の三価クロメート処理後、オーバーコート処理を行った。オーバーコート処理条件を表3に示す。

【0024】

【表3】

実施例	11	12	13	14
三価クロメート処理	実施例1	実施例8	実施例9	実施例9
オーバーコートの種類	珪酸塩系 無機皮膜	珪酸塩系 無機皮膜	ポリウレタン 系有機皮膜	メタクリル樹脂 系有機皮膜
処理濃度	200mL/L	200mL/L	100mL/L	原液使用
処理条件	45°C-45秒	45°C-45秒	25°C-60秒	25°C-60秒
薬品銘柄	ディップソール(株)製 CC445	ディップソール(株)製 CC445	第一工業製薬(株)製 スーパーフレックス R3000	ディップソール(株)製 ディップコートW

【0025】比較例1

比較例として鋼板に8μm亜鉛めっきを施したものに六

価クロメート処理を行った。六価クロメートはディップソール(株)製ZB-535A(200mL/L)、ZB-535B(10mL/L)を

使用した。

比較例2

比較例として銅板に8μm亜鉛めっきを施したものに下記の組成で三価クロメート処理を行った。

Cr(NO₃)₃ 15g/L (Cr³⁺として3.3g/L)

NaNO₃ 10g/L

シュウ酸 10g/L

pH 2.0

(但し、処理条件は30℃-40秒で行った。)

比較例3

銅板に8μm亜鉛めっきを施したものに特開2000-509434の実施例3に記載された下記の組成で三価クロメートを行った。

CrCl₃・6H₂O 50g/L (Cr³⁺として9.8g/L)

Co(NO₃)₂ 3g/L (Coとして0.6g/L)

NaNO₃ 100g/L

マロン酸 31.2g/L

pH 2.0

(但し、処理条件は30℃-40秒で行った。)

【0026】工程：なお、上記処理工程は以下の通りで*20

*ある。

めっき → 水洗 → 硝酸活性 → 水洗 → クロメート処理 → 水洗 → (オーバーコート処理)¹ → 乾燥² → (熱処理)³

注1：オーバーコート処理を行う時のみ

注2：乾燥は60～80℃-10分

注3：加熱耐食性の試験をする場合に200℃-2時間処理する。

【0027】塩水噴霧試験：実施例1～14及び比較例

10 1～3で得られた亜鉛めっきの外観及び塩水噴霧試験

(JIS-Z-2371)結果をまとめて表4に示す。

表4に示されるように、実施例1～10の皮膜は比較例1～3のクロメート皮膜と比較しほぼ同等以上の耐食性が得られた。また、実施例11～14のオーバーコート処理した皮膜は、特に赤錆までの時間で従来のクロメートより良い耐食性結果が得られた。

【0028】

【表4】表4 塩水噴霧試験結果(JIS-Z-2371)

実施例	皮膜の外観	耐食性 5%白錆/赤錆発生時間 (Hrs)	加熱耐食性 5%白錆発生時間 (Hrs)
1	黒色	120/600	240
2	黒色	72/500	240
3	黒色	72/400	120
4	黒色	96/500	240
5	黒色	120/500	240
6	黒色	120/500	240
7	黒色	120/800	240
8	黒色	120/1500	240
9	黒色	240/1000	240
10	黒色	240/1000	240
11	黒色	240/1000	
12	黒色	300/2000	
13	黒色	300/1200	
14	黒色	300/1200	
比較例1	黒色	120/500	12
比較例2	薄い青色	24/250	24
比較例3	干渉色	72/300	48

フロントページの続き

(72)発明者 渡邊 和宏

東京都葛飾区西新小岩3-8-10 ディッ
ブソール株式会社テクニカルセンター内

(72)発明者 渡邊 公隆

東京都葛飾区西新小岩3-8-10 ディッ
ブソール株式会社テクニカルセンター内

Fターム(参考) 4K026 AA02 AA07 AA11 AA22 BA03

BA12 BB06 BB08 CA13 CA19

CA27 CA28 CA29 CA30 CA31

CA32 CA33 CA38 CA40 CA41

DA03 DA13 EB11

4K044 AA02 AA06 AB02 BA02 BA06

BA10 BA14 BA15 BA17 BA21

BB03 BB04 BC02 CA16 CA18

CA53